

УДК 620.193.197 (075.8, 076)

І.С. Погребова

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА МЕТАЛАХ НА ОСНОВІ КОНЦЕПЦІЇ “ЖОРСТКИХ” І “М’ЯКИХ” КИСЛОТ ТА ОСНОВ

The adsorption process of surfactants on metals from the perspective of the charge-transfer complexes formation and their stabilization by charging and electronic (orbital) interaction is discussed. The expediency of Lewis-Usanovych acid-base balance and coming out of it principle of Pearson’s “hard” and “soft” acids and bases (HSAB) application in modelling of adsorption processes is shown. Equations that corresponds to the electrode adsorption equilibrium, conditioned by charging, electronic and charge-electron interaction are derived and qualitatively validated. It is found that the most important characteristics that are responsible for the adsorption of organic compounds on metals are the charge number, ionization potential of organic compounds, ϕ -potential of the electrode and the electron work function of the metal. In terms of the proposed model metals are distributed between two extreme adsorption groups: differing by selectivity of adsorption and electrochemical properties. The prospects of proposed model application in prediction of the mechanisms of various electrochemical processes, which are based on adsorption phenomena, are shown.

Вступ

Адсорбційні явища лежать в основі багатьох електрохімічних процесів і значною мірою визначають характер і направленість їх протікання. Особливого значення набувають ці явища при інгібуванні корозії металів органічними речовинами, захисна дія яких зумовлена впливом адсорбованих частинок сполук на кінетику парціальних реакцій корозійного процесу [1]. Серед різних підходів, які дають можливість прогнозувати адсорбцію поверхнево-активних речовин (ПАР) на металах, одними з найбільш корисних є метод зведеної шкали, або ϕ -шкали, потенціалів Антропова [2], яка заснована на нульових точках металів і характеризує знак і величину заряду їх поверхні відносно розчину електроліту. Концепція ϕ -шкали потенціалів отримала міжнародне визнання та плідне застосування при прогнозуванні процесів електростатичної взаємодії між органічними сполуками й металами, розробленні ефективних інгібіторів корозії та регуляторів електроосадження металів, проведенні процесів електросинтезу органічних сполук тощо [1–4]. Але на металах поряд з електростатичною можлива також електронна (або орбітальна) взаємодія між адсорбатом й адсорбентом, яка супроводжується переносом електронів та утворенням адсорбційних комплексів і координаційних зв’язків [5, 6]. Таке припущення підтверджується результатами квантово-хімічних розрахунків молекул органічних сполук у їх вільному й адсорбованому стані, корелятивними залежностями адсорбційних і захисних властивостей інгібіторів корозії від фізико-хімічних характеристик органічних сполук тощо [7].

Постановка задачі

При прогнозуванні адсорбційних процесів доцільним є застосування концепції “жорстких” і “м’яких” кислот та основ (ЖМКО) Пірсона, яка дасть змогу враховувати як зарядну (“жорстку”), так й електронну чи орбітальну (“м’яку”) взаємодію між реагентами [8]. Згідно з цим принципом, усі хімічні реакції протікають так, що “жорсткі” кислоти (акцептори електронів) реагують переважно з “жорсткими” основами (їх донорами), а “м’які” кислоти – з “м’якими” основами. Можливі також “проміжні” (“жорстко”-“м’які”) взаємодії, але вони супроводжуються утворенням менш стійких продуктів, ніж однотипні. Застосування принципу ЖМКО до проблеми прогнозування процесів адсорбції потребує розподілу металів на “жорсткі” і “м’які” адсорбенти та вимагає вибору характеристик ПАР і металів, що відповідають за вказані види адсорбційної взаємодії [13–15].

Метою роботи є розвинення нового наукового підходу, який базується на розгляданні процесів адсорбції з позиції утворення комплексів з переносом заряду та їх подальшої стабілізації на поверхні електрода за рахунок сил зарядної та електронної взаємодії. Використання такого підходу може бути доцільним при прогнозуванні процесів адсорбції органічних сполук на металах на основі концепції ЖМКО.

Модель адсорбції ПАР на металах, заснована на концепції ЖМКО

У рамках запропонованого підходу адсорбція органічних сполук на металах може бути розглянута як багатостадійний гетерогенний процес, що протікає за участю металу, молекул

ПАР і молекул розчинника. Першим етапом цього процесу (рис. 1) є фізична адсорбція, яка супроводжується витісненням води з поверхні металу та подальшою кулонівською взаємодією молекул ПАР з цією поверхнею. Поряд з фізичною на поверхні металів може протікати й специфічна адсорбція, зумовлена частковим або повним переносом заряду від донора електронів (частіше – молекул ПАР) до їх акцептора (частіше – металу), переходом системи ПАР–метал у збуджений стан та подальшою її стабілізацією силами зарядної (“жорсткої”) та електронної чи орбітальної (“м’якої”) взаємодії.

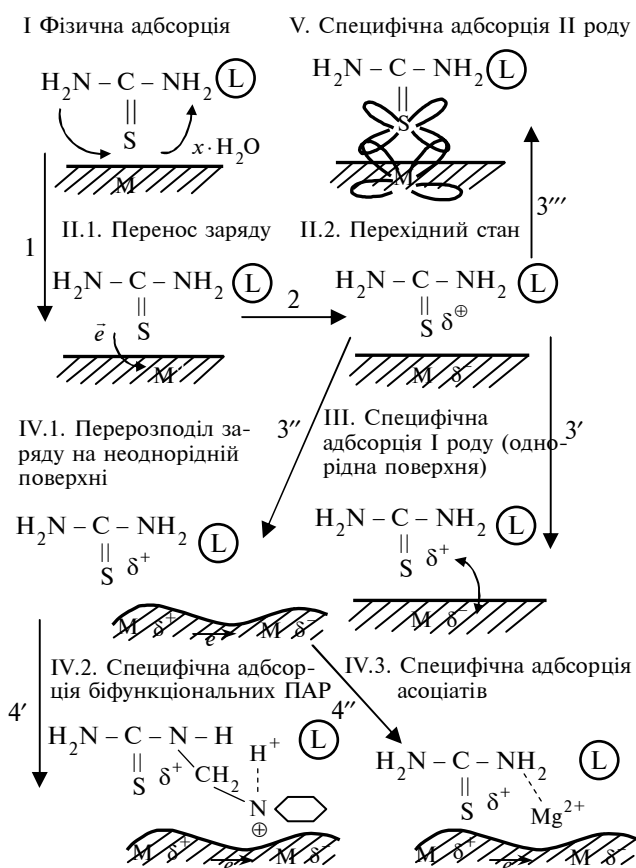
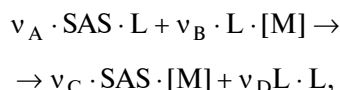


Рис. 1. Модель адсорбції ПАР на поверхні металів

У більш загальному випадку при енергетичній неоднорідності поверхні металу, яка характерна для електрохімічної корозії, можливий деякий перерозподіл надлишкових зарядів, утворення додаткових негативних (“анодних”) чи позитивних (“катодних”) зон і виникнення додаткових локальних центрів адсорбції. Останнє може посилювати адсорбцію на металах поліфункціональних органічних сполук, їх асоціатів з іншими органічними ПАР і адсорбованими

іонами. Зрештою [16]*, адсорбційна взаємодія ПАР з металом може призводити до накопичення в металевій обкладці подвійного електричного шару надлишкових зарядів, викликати зміну складу електролітної обкладки та супроводжуватись виникненням адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\psi_1$), який відіграє значну роль при перебігу багатьох електрохімічних процесів [17].

З урахуванням викладеного процес адсорбції ПАР (SAS) на металі (M) з розчинника (L) може бути представлений обмінною реакцією:



а відповідна до цієї реакції зміна стандартної вільної енергії адсорбції ($-\Delta G_A^0$) – рівнянням

$$-\Delta G_A^0 = \\ = v_A \cdot \Delta G_{\text{SAS-L}}^0 + v_B \cdot \Delta G_{\text{L-M}}^0 - v_C \cdot \Delta G_{\text{SAS-M}}^0,$$

де $\Delta G_{\text{SAS-L}}^0$, $\Delta G_{\text{L-M}}^0$, $\Delta G_{\text{SAS-M}}^0$ – стандартні енергії утворення поверхневих комплексів SAS–L, L–M і SAS–M відповідно, а v_A, v_B, v_C, v_D – стехіометричні коефіцієнти, які враховують повноту перетворень у цих процесах.

У рамках запропонованої адсорбційної моделі, заснованої на концепції ЖМКО, стандартна енергія утворення поверхневого комплексу ПАР–M ($-\Delta G_{\text{SAS-M}}^0$) може бути визначена за рівнянням

$$-\Delta G_{\text{SAS-M}}^0 = \\ = \Delta \bar{G}_*^0 - K_H \cdot \Delta G_{\text{SAS-M(H)}}^0 - K_S \cdot \Delta G_{\text{SAS-M(S)}}^0,$$

де K_H, K_S – коефіцієнти, які враховують частку “жорсткої” та “м’якої” взаємодії.

Із енергетичного циклу, який відображає утворення адсорбційного комплексу на поверхні металу (рис. 2), витікає, що стандартна енергія переносу заряду \bar{G}_*^0 від незарядженої молекули

* У праці [16] показано, що перенос заряду з атомів органічних сполук на метал супроводжується виникненням позитивного заряду електролітної обкладки подвійного електричного шару, що приводить до зменшення швидкості його анодного розчинення. Проте очікуваного полегшення анодної реакції у разі зворотного переходу електронів зазвичай не спостерігається, що пояснюють хемосорбцією сполук і впливом їх на структуру захисних оксидних плівок.

ПАР до металу при потенціалі його нульової точки (E_N) може бути визначена за рівняннями, які враховують властивості молекули ПАР і металу в середовищі (у воді) та у вакуумі:

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}_*^0 &= \alpha_1 \cdot (I_{(L)} - \omega_{M(L)}^{\bar{e}}), \\ \Delta \bar{G}_*^0 &= \alpha_1 \cdot (I_{(L)} - A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}} + A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F - \\ &\quad - A_{\Gamma(X)}^{SAS} + Z_1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F + A_{\Gamma(X)}^{SAS}), \\ \Delta \bar{G}_*^0 &= \alpha_1 \cdot (I - \omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F), \quad (1)\end{aligned}$$

де $I_{(L)}$ і I — перші потенціали іонізації молекули ПАР у воді й у вакуумі відповідно; $\omega_{M(L)}^{\bar{e}}$ і $\omega_M^{\bar{e}}$ — роботи виходу електрона з металу в цих же середовищах; $V_{M/L}^0$ — вольт-потенціал на межі поділу M/L при E_N ; Z_1 — зарядне число іонізованої (окисненої) частинки; $A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}}$ — реальна енергія гідратації електрона; $A_{\Gamma(X)}^{SAS}$ — хімічна енергія гідратації іонізованої частинки; $\chi_{V/L}$ — поверхневий потенціал на межі вакуум—розчинник; F — число Фарадея; α_1 (від 0 до 1) — ступінь переносу заряду від ПАР до металу або частка енергії, яка йде на цей процес (тут вважаємо, що окиснення — прямий процес, тоді як у кінетиці — зворотний). При цьому величини $\omega_{M(L)}^{\bar{e}}$ і $\omega_M^{\bar{e}}$ пов'язані між собою таким співвідношенням: $\omega_{M/L}^{\bar{e}} = \omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F - A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}}$.

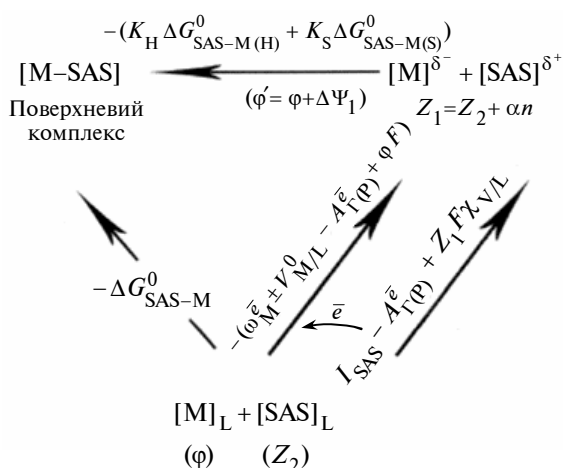


Рис. 2. Енергетичний цикл, який відповідає утворенню поверхневого комплексу ПАР—М

У більш загальному випадку, при відхиленні E від E_N , у виразі (1) має бути введена поправка на величину $\Delta V_{M/L}$, яка враховує зміну структури подвійного електричного шару, що відбувається. У першому наближенні можна покласти, що

$$|\Delta V_{M/L}| = |\phi|,$$

де ϕ -потенціал відповідає потенціалу електрода у зведений шкалі, або ϕ -шкалі, потенціалів Антропова;

$$\phi = E - E_N.$$

Цей вираз слідує з

$$\Delta V_{M/L} = V_{M/L} - V_{M/L}^0 =$$

$$= g_{M/L} - g_{M/L}^0 - (\chi_{M/L} - \chi_{M/L}^0),$$

$$g_{M/L} = g_{M/L(q)} + g_{M/L(dip)} + g_{M/L(ads)},$$

а

$$\phi = g_{M/L(q)} + g_{M/L(dip)} + g_{M/L(ads)} - g_{M/L(dip)}^0,$$

де $g_{M/L}, g_{M/L}^0$ — гальванічні стрибки, $\chi_{M/L}, \chi_{M/L}^0$ — поверхневі стрибки потенціалу при E і E_N відповідно, $g_{M/L(q)}, g_{M/L(dip)}, g_{M/L(ads)}$ — іонний, дипольний і адсорбційний стрибки потенціалу. Різницею $(\chi_{M/L} - \chi_{M/L}^0)$ в першому наближенні можна знехтувати.

Тоді, з урахуванням викладеного, стандартна енергія переносу заряду від молекули ПАР (донора) до металу (акцептора електронів) може бути подана рівнянням

$$\Delta \bar{G}_*^0 =$$

$$= \alpha \cdot (I - \omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} - \phi \cdot F), \quad (2)$$

причому величина ϕ -потенціалу повинна бути введена в це рівняння зі знаком мінус, оскільки подвійний електричний шар на межі поділу може ускладнювати перенос заряду від молекули ПАР до металу. На основі аналогічних розрахунків може також бути введений вираз для випадку акцепторної функції ПАР і донорної — металу:

$$\Delta \bar{G}_*^0 =$$

$$= \alpha_2 \cdot (\omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1^1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F - F_{af} + \phi \cdot F),$$

який враховує спорідненість органічної сполуки до електрона (F_{af}), зарядне число реагуючих частинок (Z_1^1) і ступінь перенесу електрона від металу до молекули ПАР (α_2). Слід відзначити, що оскільки $E_N = \frac{\omega_M^{\bar{e}}}{F} - \text{const}$, то вираз (2) можна також подати рівнянням

$$\Delta \bar{G}_*^0 =$$

$$= \alpha_1 \cdot (I \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F - E \cdot F - \text{const}).$$

Аналогічно може бути виведено вираз, який відображає зворотний процес переносу електрона з поверхні металу на органічні сполуки. З отриманих рівнянь слідує, що основною змінною, яка відповідає за перенос заряду, є E -потенціал електрода, що відповідає загальним положенням теорії електрохімічної перенапруги електродних реакцій [17].

Застосування наведених вище рівнянь дає змогу визначити умови утворення на поверхні електрода адсорбційної рівноваги, яка пов'язана з переносом заряду й виникненням між молекулою ПАР і металом зарядної, електронної (чи орбітальної) та "проміжної" зарядно-електронної взаємодії. З деяким наближенням описати ці умови можна такими рівняннями:

для зарядної взаємодії, при $E \neq E_N$:

$$\begin{aligned} \alpha_1 \cdot (I - \omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} - \phi \cdot F) = \\ = (Z_2 + \alpha_1 \cdot n) \cdot (\phi - \Delta \Psi_1) \cdot F, \end{aligned} \quad (3)$$

де Z_1 і Z_2 — зарядні числа іонізованої та вихідної частинок ПАР відповідно (при цьому $Z_1 - Z_2 = n$, де n — число електронів), $\Delta \Psi_1$ — адсорбційний стрибок потенціалу, що виникає при перерозподілі зарядів у поверхневому шарі;

для "обмінної" електронної взаємодії (при $E = E_N$):

$$I = 2 \cdot (\omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F), \quad (4)$$

якщо вважати, що $Z_1 = Z_2 = 0$, $\alpha_1 = \alpha_2$, $I > F$, (оскільки зазвичай спорідненість до електрона молекули ПАР послаблена внаслідок екрануючої дії молекул води [18, 19]);

для зарядно-електронної взаємодії (при $E \neq E_N$):

$$I = 2 \cdot [(\omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F) - Z_2 \cdot (\phi - \Delta \Psi_1) \cdot F] \quad (5)$$

при $\alpha_1 = \alpha_2$, $Z_1 \cdot V_{M/L}^0 \cdot F = Z_1' \cdot V_{M/L}^0 \cdot F$, $I > F$.

Із наведених рівнянь слідує, що основними характеристиками реагентів, які відповідають за виникнення адсорбційної рівноваги на поверхні електродів, є, відповідно, робота виходу електрона й ϕ -потенціал металу та потенціал іонізації й зарядне число органічної сполуки. Крім того, треба також враховувати коефіцієнт переносу заряду (α), який може набувати значення від 0 до 1, але частіше вважають, що $\alpha = 0,5$ [6, 17]. Наведенні міркування стосуються ідеальної картини адсорбції ізольованих молекул ПАР на електродах і не враховують їх взаємодії між собою, взаємодії адсорбованих частинок і молекул розчинника. Але висновки, отримані на їх основі, добре узгоджуються з літературними даними щодо впливу вказаних характеристик реагентів на перебіг адсорбційних процесів на поверхні металевих електродів.

Так, ще в ранніх працях Н. Хаккермана було встановлено, що взаємозв'язок між інгібуючою дією та потенціалами іонізації багатьох органічних сполук має зазвичай лінійний характер, який може бути корисним при підборі інгібіторів корозії металів. Однак Е.А. Нечаєвим було показано [20], що на залежностях адсорбційних характеристик ПАР від їх потенціалів іонізації часто з'являються максимуми (названі автором "резонансними потенціалами" I_p), які характеризують схильність металів до вибіркової адсорбції. Авторами [18–20] було виявлено причини виникнення такої взаємодії та введено рівняння, яке встановлює зв'язок між величинами I_p -потенціалів органічних сполук і $\omega_M^{\bar{e}}$ металів. Отримане нами рівняння (4), що відповідає адсорбції нейтральних частинок ПАР при $E = E_N$, формально збігається з виразом для "резонансного потенціалу", запропонованим цими авторами. Але цей вираз відображає лише частинний випадок адсорбційної рівноваги, оскільки не враховує вкладу зарядної взаємодії між реагентами, який може бути оцінено з рівнянь (3), (5). Останнє дає змогу повному пояснити вплив E -потенціалу електрода на значення I_p -потенціалів металів й вияви-

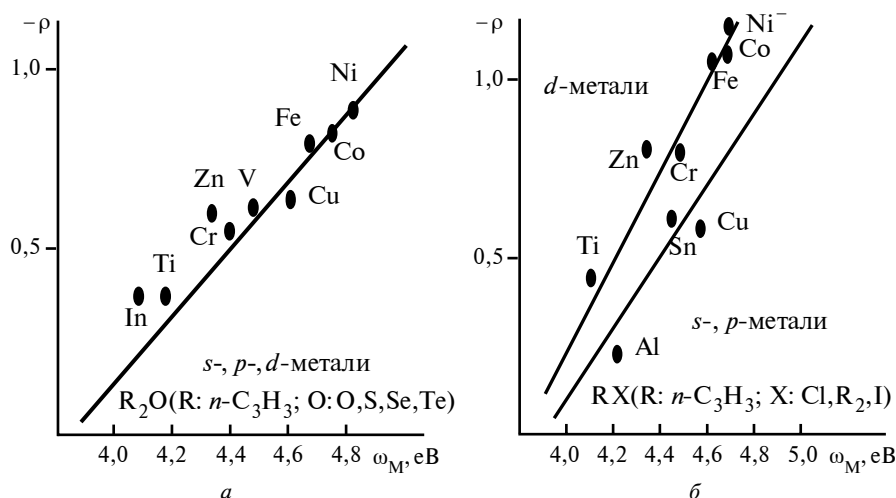


Рис. 3. Залежності константи $(-\rho)$ рівняння (6) від роботи виходу електрона з металів ω_M^e для сполук, досліджених у праці [9]

ти причини появи на залежностях параметрів адсорбції від потенціалів іонізації ПАР кількох максимумів, що спостерігалось у дослідженнях вказаних вище авторів.

Вплив на адсорбційні процеси роботи виходу електрона ω_M^e можна також проілюструвати на прикладі інгібування кислотної корозії металів сполуками типу R_2O і RX (де R – $n-C_3H_7$; O – атоми O, S, Se, Te ; X – атоми Cl, Br, I), які були досліджені в праці [9]. Авторами цієї роботи було показано, що для кожної із вказаних груп органічних інгібіторів зазвичай спостерігаються лінійні залежності:

$$\lg(\gamma - 1) = -\rho \cdot \chi_{SAS} + \alpha_{SAS}, \quad (6)$$

де γ – коефіцієнт гальмування корозії; χ_{SAS} – електронегативність адсорбційних центрів ПАР, $(-\rho)$ і α_{SAS} – емпіричні константи. Але встановити кількісний взаємозв'язок між константою $(-\rho)$, що характеризує схильність металів до специфічної адсорбції, та якимись фізичними властивостями металів їм не вдалось. Нами було показано, що для вказаних інгібіторів виконується лінійний зв'язок між константою $(-\rho)$ рівняння (6) та значеннями ω_M^e досліджених металів (рис. 3). При цьому для сполук типу RX спостерігається розподіл металів на дві групи (s -, p - і d -метали), що вказує на різний механізм адсорбції цих інгібіторів на їх поверхні. Деяка розбіжність експериментальних даних, що має місце на графіках (рис. 3, б), вказує на вплив інших факторів на адсорбцію інгібіторів на металах.

Дійсно, аналіз отриманих нами рівнянь свідчить про те, що важливу роль при адсорбції ПАР на металах відіграє ϕ -потенціал електродів, який є мірою заряду їх поверхні відносно електроліту. Відповідно до принципу ЖМКО, на металах, у яких $\phi < 0$ ("жорсткі" основи), повинні адсорбуватися в основному ПАР катіонного типу ("жорсткі" кислоти, у яких $Z_2 > 0$), на металах з $\phi > 0$ – ПАР аніонного типу ("жорсткі" основи, у яких $Z_2 < 0$).

При $\phi = 0$ метали можна розглядати як біфіли, на яких добре адсорбуються нейтральні (переважно високомолекулярні) сполуки. Це відповідає основним положеннями концепції зведеної шкали потенціалів [2].

Таким чином, вільна енергія адсорбції $(-\Delta G_A^0)$ органічних сполук на металі формально може бути визначена на основі такого рівняння:

$$-\Delta G_A^0 = V_A G_{SAS-L}^0 + V_B \bar{G}_{*L-M}^0 + V_C G_X^0 - \gamma_C K_H G_{ISAS-M(H)}^0 - \gamma_C K_S G_{SAS-M(S)}^0, \quad (7)$$

яке враховує основні види адсорбційної взаємодії: фізичну адсорбцію (1, 2 і 4 його частини), специфічну адсорбцію першого роду (3 і 4 частини) і специфічну адсорбцію другого роду (3 і 5 частини), яка є перехідним ланцюгом до хемосорбції. Відповідно до класифікації адсорбційних процесів, наведеної в праці [3], фізична і специфічна адсорбції першого роду (що обумовлена зарядною взаємодією) повинні залежати більшою мірою від електричних властивостей ПАР та ϕ -потенціалу металу, ніж від хімічної природи адсорбатів і адсорбентів. Навпаки, специфічна адсорбція другого роду, яка пов'язана з електронною та орбітальною взаємодією, буде визначатися в основному хімічною природою реагентів та їх здатністю утворювати π -орбітальні або координаційні зв'язки. Ці висновки про значну роль ϕ -потенціалу електрода в процесах адсорбції органічних сполук на електродах підтверджуються численни-

ми дослідженнями, проведеними за останні 30–40 років співробітниками електрохімічної школи Київського політехнічного інституту, яка була заснована професором Л.І. Антроповим.

Розподіл металів на дві групи за їх адсорбційними й електрохімічними властивостями

Аналіз літературних та отриманих співробітниками КПІ експериментальних даних [4, 7, 16, 20–24] дає змогу розділити метали на дві крайні адсорбційні групи: “жорстко-проміжні” та “м’яко-проміжні” адсорбенти, які різняться вибірковістю адсорбційних та електрохімічних властивостей.

У рамках такого підходу до “жорстко-проміжних” адсорбентів слід віднести ртуть, цинк, кадмій, свинець – *s*-, *p*-метали за Дауденом [17], на яких переважає фізична адсорбція та специфічна адсорбція першого роду. Згідно з принципом ЖМКО, на поверхні таких металів добре адсорбуються аліфатичні кислоти, аміни, спирти, ефіри (“жорсткі” реагенти за Пірсоном) [8], а також четвертинні солі амонію, ароматичні та гетероциклічні аміни, які належать до “проміжних” реагентів за цією класифікацією. Багато із вказаних органічних сполук значно знижують кислотну корозію *s*-, *p*-металів (Zn, Cd, Pb), тоді як “м’які” адсорбенти (наприклад, етиленові та ацетиленові похідні) погано адсорбуються на поверхні таких металів й практично не впливають на їх кислотне розчинення. Адсорбція органічних сполук на поверхні *s*-, *p*-металів істотно залежить від їх ϕ_c -потенціалів: наприклад, для цинку, в якого $\phi_c < 0$, найбільш ефективними інгібіторами кислотної корозії є ПАР катіонного типу; для кадмію, у якого $\phi_c > 0$, – ПАР аніонного типу. При рівності ϕ -потенціалів електродів умови електростатичної адсорбції органічних сполук на ртуті досить близькі до умов їх адсорбції на цих металах, що зумовлено схожістю будови електронних оболонок їх атомів. Це дає можливість успішно використовувати метод “моделювання” ртутного електрода при моделюванні процесів адсорбції на *s*-, *p*-металах та проводити розрахунки характеристик органічних сполук, що адсорбовані на їх поверхні.

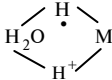
Катіоноподібні органічні сполуки, схильні до π -електронної взаємодії (наприклад, протоновані аміни, четвертинні піридинієві солі тощо), також проявляють високу захисну дію при кислотній корозії *d*-металів (заліза, нікелю, вугле-

цевих сталей), що обумовлено їх електростатичною та специфічною взаємодією з поверхнею цих металів. Однак поряд з цим на поверхні *d*-металів добре адсорбуються й “м’які” реагенти, які утворюють з ними міцні π -електронні та координаційні зв’язки (наприклад, органічні сполуки з ненасиченими зв’язками чи атомами N, O, S, P, що мають неподілені пари електронів). Установлено, що механізми адсорбції таких органічних сполук на ртуті і на поверхні *d*-металів суттєво різняться, оскільки такі метали мають різну електронну будову їх атомів. Це значно обмежує можливість використання “моделювання” ртутного електрода при модулюванні процесів адсорбції на *d*-металах. Однак така відмінність свідчить про специфічну адсорбцію другого роду, що також може бути корисним при розробленні інгібіторів корозії [4].

Механізм реакції виділення водню і вплив адсорбованих частинок на перебіг водневої реакції також істотно залежать від відношення металів до тієї чи іншої адсорбційної групи [2, 4, 16, 22]. На поверхні *s*-, *p*-металів виділення водню протікає переважно із загальмованістю стадії розряду, а видалення його атомів – за механізмом електрохімічної десорбції. Органічні сполуки, які адсорбуються на *s*-, *p*-металах переважно в заряджених формах, можуть підвищувати або знижувати перенапругу виділення водню за рахунок виникнення $\Delta\psi_1$ -потенціалу за їх наявності. Так, ПАР катіонного типу зазвичай гальмують водневу реакцію у кислих середовищах, ПАР аніонного типу – прискорюють її, зворотна картина спостерігається за наявності таких ПАВ у лужних електролітах. Проте на поверхні *d*-металів процес виділення водню часто перебігає із загальмованістю стадії рекомбінації, що обумовлено утворенням міцних ковалентних зв’язків між їх атомами та атомами водню*. Органічні сполуки, які містять атоми N, O, S, P, адсорбуються на цих металах переважно у нейтральних формах і, незалежно від їх електричної природи, підвищують перена-

* Такий різний характер перенапруги водню підтверджується зміною ходу тафелевих залежностей на *s*-, *p*-металах поблизу їх нульової точки (що зумовлено десорбцією аніонів) та виникненням граничного струму виділення водню на *d*-металах (внаслідок граничного заповнення поверхні його адсорбованими атомами) [17]. На залежностях логарифмів струму обміну водневої реакції i_H^0 від роботи виходу електрона ω_M^e також спостерігається розподіл металів на дві групи [22], що пояснюється переважною адсорбцією на *s*-, *p*-металах перехідного комплексу гідроксонію й атомів водню – на поверхні *d*-металів.

Таблиця. Розподіл металів на дві групи за їх адсорбційними й електрохімічними властивостями

Електродні процеси	Адсорбенти	
	“Жорстко-проміжні” (переважно <i>s</i> -, <i>p</i> -метали)	“М’яко-проміжні” (переважно <i>d</i> -метали)
Механізм адсорбції органічних сполук	Фізична та специфічна адсорбція першого роду (зарядна, π -електронна взаємодія)	Фізична, специфічна адсорбція першого та другого роду (електронна, орбітальна взаємодія), хемосорбція
Механізм виділення водню	Уповільнений розряд; електрохімічна десорбція з утворенням адсорбованого комплексу 	Уповільнена рекомбінація з утворенням ковалентного зв’язку H:M
Вплив органічних сполук на виділення водню	Залежно від pH розчину та електричної природи ПАР впливають на перенапругу за рахунок $\Delta\Psi_1$ -ефекту	Незалежно від електричної природи підвищують перенапругу за рахунок θ -ефекту
Механізм адсорбції неорганічних аніонів і катіонів	Утворення іонних пар із σ -, σ - і π -зв’язками [11]	Утворення π -зв’язків, перенос заряду [11, 23]
Вплив галогенід-іонів на виділення водню в розчинах кислот	Знижують перенапругу	Підвищують перенапругу
Механізм каталітичного виділення водню	$\begin{aligned} & \text{B}:(\text{v}) + \text{H}^+(\text{v}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{v}) \\ & \text{BH}^+(\text{v}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{s}) \\ & \text{BH}^+(\text{s}) + \bar{e} \rightarrow \text{B}:(\text{s}) + \text{H}:(\text{s}) \\ & \text{B}:(\text{s}) + \text{H}^+(\text{s}) \rightarrow \text{BH}^+:(\text{s}) \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \text{B}:(\text{v}) + \text{H}^+(\text{v}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{v}) \\ & \text{BH}^+(\text{v}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{s}) \\ & \text{BH}^+(\text{s}) + \bar{e} \rightarrow \text{B}:(\text{s}) + \text{H}\bullet(\text{s}) \end{aligned}$
Вибірковість відновлення органічних сполук	Полярні сполуки відновлюються з участю H^+ і \bar{e}	Неполярні сполуки за участю $\text{H}_{\text{ад}}$

Примітка. В – нейтральна форма органічної сполуки; BH^+ – її спряжена катіона форма; індекс “v” відноситься до об’єму електроліту, індекс “s” – до поверхні електрода.

пругу водню за рахунок блокування поверхні електрода.

Схожа картина спостерігається і при адсорбції неорганічних катіонів та аніонів. Адсорбція галоген-іонів зазвичай супроводжується їх зарядною взаємодією з поверхнею *s*-, *p*-металів та зумовлює зниження перенапруги виділення водню в розчинах кислот. Але на поверхні *d*-металів їх адсорбційна взаємодія перебігає з частинним переносом заряду від аніона до металу, що призводить до зсуву нульової точки електрода в більш від’ємний бік і підвищення перенапруги водню. При адсорбції неорганічних катіонів на *d*-металах також спостерігається перенос заряду, вже від катіона до металу, та зміщення нульової точки останнього в більш позитивний бік. Проте на *s*-, *p*-металах катіони утворюють іонні пари з адсорбованими аніонами розчину і за рахунок цього підвищують перенапругу виділення водню на їх поверхні [23].

На основі наведених міркувань можна пояснити селективний вплив органічних сполук,

що схильні до протонізації, на процеси корозії *s*-, *p*- і *d*-металів у розчинах кислот. Так, сполуки, які можуть приєднувати протони (вільні аміни, азотисті похідні тіосечовини тощо), як було в перше показано нами [4], зазвичай стимулюють кислотну корозію цинку та кадмію в кислих середовищах, але проявляють високу захисну дію при корозії заліза та вуглецевих сталей. Різний вплив ПАР на корозію цих металів пов’язаний з ефектами каталітичного виділення водню, які спостерігаються на *s*-, *p*-металах, та практично відсутні на *d*-металах. Така вибірковість перебігу каталітичних процесів зумовлена переважною адсорбцією на поверхні *s*-, *p*-металів заряджених реагентів (BH^+ і H_3O^+), а незаряджених ($\text{B}:\text{i}\text{H}\bullet$) – на поверхні *d*-металів. Це своєю чергою полегшує протонізацію органічних сполук, що каталізують виділення водню на *s*-, *p*-металах, та утруднює її на *d*-металах внаслідок утворення міцних координаційних зв’язків адсорбованих частинок з

поверхнею останніх. Кватернізація вільних амінів вуглеводними радикалами виключає можливість участі таких сполук у процесах протонізації, що дає змогу створювати на цій основі ефективні інгібітори корозії як *d*-металів, так і *s*-, *p*-металів.

Вплив хімічної природи металів на процеси електросинтезу та гідрування органічних сполук також істотно залежить від відношення електродів до тієї чи іншої адсорбційної групи. На поверхні ртуті, свинцю та деяких інших *s*-, *p*-металів (за Дауденом), згідно з працями Л.І. Антропова [2, 17] та інших авторів [22], переважно відновлюються полярні органічні сполуки з карбонільними та карбоксильними групами, і такий процес перебігає за участю активованих іонів гідроксонію та електронів металу. На поверхні платини, заліза, нікелю та деяких інших *d*-металів протікають частіше процеси електровідновлення неполярних сполук, які містять ненасичені подвійні та потрійні зв'язки, за участю адсорбованих атомів водню. Вказана селективність електровідновлення, згідно з фемінологічним підходом Л.І. Антропова, який був розвинутий пізніше іншими авторами [22], пов'язана із різним механізмом виділення водню на цих металах та з різною адсорбційною здатністю їх відносно атомів водню. Однак це може слідувати з більш загальної закономірності, що обумовлено переважною адсорбцією на поверхні *s*-, *p*-металів “жорстких” та “проміжних” реагентів (полярних, заряджених ПАР і активованих іонів гідроксонію), а на поверхні *d*-металів – “м'яких” (неполярних ПАР і атомів водню). Приєднання електронів до “м'яких” адсорбатів на поверхні *d*-металів зазвичай ускладнене через утворення ними міцних π -орбітальних зв'язків з атомами останніх.

Раціональний підбір адсорбційних інгібіторів корозії металів і їх сумішей

Використання запропонованої моделі адсорбції є також доцільним при підборі інгібіторів корозії металів і розробці способів підвищення їх ефективності.

Так, у літературі неодноразово обговорювались питання про можливість підбору ефективних інгібіторів корозії на основі використання I_p -потенціалів металів, значення яких залежать від потенціалів іонізації сполук і робіт виходу електрона з металу [18, 24]. Але, крім вказаних характеристик реагентів, як було показано нами в [14], слід також враховувати

ϕ -потенціал металу, заряд адсорбованих частинок та вплив ПАР на реакції корозійного процесу. При кислотній корозії цинку, в якого $\phi_c < 0$, найбільш ефективними інгібіторами є органічні катіони (наприклад, четвертинні солі піридину) із потенціалами іонізації $I_p = 8,5$ еВ, при кислотній корозії кадмію, у якого $\phi_c > 0$, – органічні аніони (похідні тіосечовини) із I_p -потенціалами, близькими до 8,3 еВ. Органічні аніони, що мають потенціали іонізації, близькі до 8,5 еВ, практично не впливають на кислотну корозію цинку, а органічні катіони з потенціалами іонізації 8,3 еВ – на кислотну корозію кадмію. При лужній корозії цинку найбільшу ефективність проявляють високомолекулярні сполуки нейтрального типу з потенціалами іонізації $I_p = 9,4$ – $9,5$ еВ, оскільки катіоноподібні органічні ПАР, адсорбуючись на його поверхні, знижують перенапругу виділення водню в цих електролітах. Згідно з цими міркуваннями, високу захисну дію при кислотній корозії цинку, алюмінію та заліза, металів, у яких $\phi_c < 0$, проявляють інгібітори КПІ-1, 3, 7, 9, що належать до класу четвертинних солей піридину, а при кислотній корозії кадмію, у якого $\phi_c > 0$, – інгібітори КПІ-2, КПІ-4 – похідні тіосечовини.

Із моделі адсорбції ПАР на металах (див. рис. 1) слідує, що підвищення ефективності захисної дії органічних сполук може бути досягнуто як за рахунок модифікації поверхневих властивостей металів, так і завдяки зміні будови захисних адсорбційних плівок інгібіторів. Такі міркування підтверджуються результатами експериментальних досліджень, виконаних співробітниками наукової електрохімічної школи КПІ [24–30].

Дійсно, відомо, що значне збільшення ефективності інгібіторного захисту металів може бути досягнуте використанням поліфункціональних органічних сполук або сумішей таких сполук з йонами-синергетиками. При цьому поліфункціональні сполуки мають значно більшу ефективність, ніж їх монофункціональні аналоги, і проявляють високу захисну дію в різних умовах корозійних процесів. Такий ефект, названий у роботах наукової електрохімічної школи КПІ “внутрішньомолекулярним синергізмом” [4, 25, 26], зумовлений наявністю в органічних інгібіторах різних за хімічною природою адсорбційних центрів, які відповідають за встановлення адсорбційної рівноваги на металі.

Так, вільні ароматичні та гетероциклічні аміни є ПАР катіонного типу, які адсорбуються на поверхні металів за рахунок зарядної та π -електронної взаємодії. Такі сполуки гальмують кислотну корозію металів за енергетичним механізмом, оскільки внаслідок кулонівського відштовхування між катіонами утворюють ажурні адсорбційні плівки з низьким ступенем блокування поверхні металу. Адсорбція цих сполук має переважно електростатичний характер, тому їх інгібуюча дія зменшується при підвищенні температури розчину. Тіосечовина та її простіші похідні, навпаки, проявляють специфічну адсорбцію другого роду, яка зумовлена утворенням координаційних зв'язків між атомами сірки та атомами d -металів. Вони зменшують кислотну корозію заліза та сталей за рахунок блокування поверхні електродів і проявляють високу захисну дію переважно за підвищених температур розчину.

Азотвмісні похідні тіосечовини поєднують властивості аміної та карбонільної групи. Такі сполуки, як і аміни, належать до ПАР катіонного типу і забезпечують виникнення позитивного адсорбційного стрибка потенціалу. Однак, як і похідні тіосечовини, вони проявляють високу ефективність за підвищених температур розчину. Гальмування корозії за наявності вказаних сполук перебігає за суміщенням енергетично-блокувальним механізмом і проявляється як за кімнатної, так і за підвищених температур розчину. Своєрідний внутрішньомолекулярний синергізм спостерігається також за наявності інгібіторів корозії типу СП (близько 50 сполук, які були створені в останні роки співробітниками КПІ на основі N -ацилметилпіридинію бромідів) — інгібіторів, які є одночасно як четвертинними піридинієвими солями, так і сполуками з карбоксильною групою [27, 28]. Висока захисна дія таких інгібіторів за кімнатної температури пов'язана з наявністю в них піридинового фрагмента та виникненням за його рахунок позитивного адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\varphi_1$). А їх інгібуюча дія за високих температур обумовлена здатністю карбонільного кисню другого фрагмента молекули утворювати міцні координаційні зв'язки з атомами d -металів. Подальше підвищення захисної дії таких катіоноподібних органічних сполук досягається зазвичай за наявності галогенід-йонів, які, специфічно адсорбуючись на металах, впливають на їх адсорбційні властивості та змінюють будову захисних адсорбційних плівок інгі-

біторів (міжмолекулярний синергізм інгібування корозії) [4, 25].

Можливий і інший шлях підвищення захисної дії органічних інгібіторів корозії, заснований на модифікуванні поверхневих властивостей кородуючих металів за рахунок контактного виділення металів або їх електрохімічного впровадження. Так, контактне осадження важких металів (наприклад, Pb, Tl, Sn, Cd) на поверхні кородуючого цинку не тільки призводить до підвищення перенапруги виділення водню, але й впливає на величину φ_c -потенціалу цинкового електрода. При цьому зсув φ -потенціалу цинку в більш негативну сторону (наприклад, при осадженні Sn) підвищує адсорбцію та ефективність захисної дії ПАР катіонного типу, а в більш позитивну сторону (при осадженні Pb, Tl, Cd) — ПАР аніонного типу [25]. Аналогічні ефекти спостерігаються при гальмуванні лужної корозії цинку [29] та алюмінію [30] сумішами органічних сполук і катіонів лужноземельних металів (наприклад, Ca, Mg), які за рахунок електрохімічного впровадження зміщують φ_c -потенціали електродів у більш позитивному напрямку, що покращує умови адсорбції органічних ПАР молекулярного та аніонного типу. На основі використання наведених вище підходів співробітниками НУТУ "КПІ" були розроблені та впроваджені у виробництво удосконалені хімічні джерела струму з цинковим електродом і кислотними, сольовими та лужними електролітами [24].

Висновки

Процес адсорбції органічних сполук на металах може бути розглянутий з позиції утворення на їх поверхні комплексів із переносом заряду, стабілізація яких здійснюється за рахунок зарядної ("жорсткої") та електронної або орбітальної ("м'якої") взаємодії між реагентами. Модель адсорбції органічних сполук, яка заснована на використанні концепції ЖМКО Пірсона, дає змогу поділити метали на "жорстко-проміжні" та "м'яко-проміжні" адсорбенти, що різняться селективністю їх адсорбційних та електрохімічних властивостей. Цей розподіл збігається з відомою класифікацією металів на дві основні електрохімічні групи відносно реакції виділення водню, яка заснована на кислотно-основній рівновазі Бренстада та врахуванні їх різних адсорбційних властивостей щодо атомів водню. Проте електрохімічні процеси, які

пов'язані з адсорбцією, можуть бути описані на основі більш загальних закономірностей, заснованих на використанні кислотно-основної рівноваги Люїса—Усановича та принципу ЖМКО Пірсона, що слідує з неї. Такий підхід дає змогу висвітлити різний механізм адсорбції органічних сполук на *s*-, *p*- і *d*-металах, по-новому пояснити селективність впливу природи металу на процеси виділення водню за наявності ПАР, вибірковість електровідновлення органічних сполук на металах. Він є доцільним при виборі

органічних інгібіторів корозії та їх сумішей з катіонами металів.

Наведений у дійсній роботі підхід є продовженням та розвитком наукових положень, започаткованих у середині минулого сторіччя видатним ученим, лауреатом Державної премії УРСР, заслуженим діячем науки УРСР, член-кореспондентом АН УРСР, професором Л.І. Антроповим, який був учителем і науковим керівником автора та заснував відому в світі наукову електрохімічну школу Київського політехнічного інституту.

1. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — К.: Техника, 1981. — 183 с.
2. L.I. Antropov, Kinetics of electrode process and null points of metals. New Delhi, 1960, 94 p.
3. Антропов Л.И. Применение ф-шкалы потенциалов к проблемам коррозии и защиты металлов // Журнал физической химии. — 1963. — 73, № 5. — С. 965–978.
4. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // Коррозия и защита от коррозии. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1973. — Т. 2. Итоги науки. — С. 27–112.
5. Лоренц В. Реакция частичного переноса заряда как элементарный процесс в электрохимических системах // Электрохимия. — 1976. — № 12. — С. 1398–1410.
6. Красильщиков Л.И. Влияние частичного переноса заряда при адсорбции на коррозионные и электродные процессы // Противокоррозионная защита в химической промышленности. — М.: ВНИИ, 1985. — С. 24–33.
7. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. — М.: Металлургия, 1986. — 175 с.
8. Пирсон Р., Зонгсмад И. Применение принципа жестких и мягких кислот и оснований в органической химии // Успехи химии. — 1969. — 38, № 7. — С. 1223–1243.
9. K. Aramaki, "Inhibition effect at polar organic molecules on corrosion of metals in acid solutions and the HSAB principle", in 5th Eur. Symp. Corros. Inhibit., Ann. Univ. Ferrara, 1980, pp. 267–285.
10. K. Aramaki, "Relation between corrosion inhibition efficiency of polar organic compounds for some nontransition metals and the HSAB principle", Corrosion. Eng., vol. 32, no. 3, pp. 144–148, 1983.
11. Дорфман Я.А. σ,π-связи и адсорбция на металлах // Электрохимия. — 1977. — 13, № 8. — С. 1129–1134.
12. Кузнецов Ю.И. Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона. I. // Защита металлов. — 1994. — 30, № 4. — С. 341–351.
13. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. — 2004. — 73, № 1. — С. 79–93.
14. I.S. Pogrebova, "Using of the HSAB principle for prognosis of the adsorption of the surfactants on the metals", in Proc. 8th Eur. Symp. Corrosion Inhib., Ann. Univ. Ferrara, 1995, Suppl. no 10.
15. Погребова И.С. Новые подходы к прогнозированию процессов адсорбции и подбору ингибиторов коррозии металлов // Вопросы химии и хим. технологии. — 1999. — № 1. — С. 265–267.
16. Ларькин Б.М., Розенфельд И.Л. Корреляция между донорной способностью алифатических аминов и их эффективностью как ингибиторов коррозии по данным квантово-химических расчетов // Защита металлов. — 1976. — 12, № 3. — С. 259–263.
17. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. — К.: Либідь, 1993. — 540 с.
18. Нечаева Е.А., Курпин В.П. Явление избирательной адсорбции органических веществ на металлах и оксидах // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. — 1992. — 27, № 5. — С. 782–787.
19. Урбах М.И., Нечаев Е.А. О хемсорбции органических веществ на металах // Электрохимия. — 1980. — 16, № 8. — С. 1264–1268.
20. Нечаев Е.А. Хемсорбция органических веществ на оксидах и металлах. — Х.: Высш. школа, 1989. — 144 с.
21. Решетников С.Н. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. — Л.: Химия, 1986. — 144 с.
22. Кіма Х. Электрокатализ *d* и *s,p*-металлами // Электрохимия, прошедшие тридцать и будущие тридцать лет. — М.: Химия, 1988. — С. 85–108.
23. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. — М.: Наука, 1968. — 333 с.

24. *Погребова І.С.* Інгібітори корозії металів. — К.: Хай-Тек пресс, 2012. — 296 с.
25. *Погребова И.С.* Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов. — К.: Общество “Знание” Укр. ССР. Химия, 1980. — 32 с. — (Химия и хим. технология).
26. *Антропов Л.И.* Электрохимический аспект действия ингибиторов коррозии и пути повышения их эффективности // Физико-химическая механика материалов. — 1983. — **19**, № 2. — С. 3–17.
27. *Юрченко Р.И., Погребова И.С., Пилипенко Т.Н.* Антикоррозионные свойства N-фенацилметилпиридиний бромидов // Журнал прикладной химии. — 2003. — **76**, вып. 3. — С. 1814–1818.
28. *Погребова І.С., Пилипенко Т.М., Юрченко Р.І.* Вплив четвертинних солей піридину на пластичність та корозійно-електрохімічну поведінку мало вуглецевої сталі у розчині сірчаної кислоти // Фізика і хімія твердого тіла. — 2004. — **5**, № 1. — С. 197–200.
29. *Погребова И.С., Приходько Г.И., Нечаев Е.А.* Использование энергетических параметров металлов для оценки адсорбционных свойств электродов // Труды Республик. научно-техн. конф. “Применение поверхностно-активных веществ”. — Днепропетровск, 1987. — С. 48–57.
30. *Эффекты синергизма при ингибировании коррозии смесями органических соединений и катионами щелочноземельных металлов/ Л.И.Антропов, И.С. Погребова, Ю.Ф. Фатеев, В.В. Назаренко* // Труды Украинской республ. конференции. — К., 1984. — С. 10.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
28 жовтня 2013 року